



TITLE:

核四極共鳴に於けるCl35核のスピン
ー格子緩和時間の温度依存性(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

平井, 章

CITATION:

平井, 章. 核四極共鳴に於けるCl35核のスピンー格子緩和時間の温度依存性. 京都大学, 1960, 理学博士

ISSUE DATE:

1960-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210744>

RIGHT:

【 2 】

氏 名	平 井 章 <small>ひら い あきら</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 23 号
学位授与の日付	昭 和 35 年 12 月 20 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻
学位論文題目	核四極共鳴に於ける Cl^{35} 核のスピン-格子緩和時間の温度依存性
	(主 査)
論文調査委員	教 授 高 橋 勲 教 授 内 田 洋 一 教 授 富 田 和 久 教 授 松 原 武 生

論 文 内 容 の 要 旨

核四極共鳴 (Pure Quadrupole Resonance. PQR) におけるスピン格子緩和時間 (T_1) に関する研究である。PQR というのは、電気的四重極を持った核 ($I \geq 1$) が電場勾配がある所におかれた場合クーロン相互作用の高次の項のために、たとえば Cl^{35} 核 ($I=3/2$) を含む分子においては、 Cl^{35} 核は電場勾配の主軸の一つに関して量子化され $m_1 = \pm 3/2$ と $m_1 = \pm 1/2$ にエネルギーレベルが分かれ、その間に起こる共鳴吸収のことで、今の例の場合 30MC/sec 近傍において起こる。 T_1 というのは、スピン系に与えられた余分のエネルギーがどれほどの時間で格子系に移されるかを示す量である。PQR においては、スピン格子緩和は極低温を除いて、いわゆる核四極緩和 (Quadrupolar Relaxation) によつて起こる。すなわち、核の電気的四重極が、格子または分子の振動によって生ずる時間的に変動する電場勾配と相互作用して、エネルギーレベル間に遷移が起こり、この緩和を生じさせるのである。

PQR における T_1 の測定は、二、三の物質に対して常温において行なわれているのみであった。ここにおいて平井 章は、この PQR における核四極緩和に関する知見を増す目的で、緩和現象の究明に最も有力なる手段の一つである T_1 の温度依存性の測定を行なったのである。

測定方法は標準の $90^\circ-90^\circ$ パルス法を用い 30MC/sec 近傍で働くパルス法核四極共鳴吸収装置を製作した (参考論文 1 参照)。サンプルとしては PQR において標準的なものでかつ強いシグナルを与えるパラ・ジクロロベンゼン ($\text{P-Cl}_2\phi$) および塩素酸ソーダ (NaClO_3) を用い、そのうちの Cl^{35} 核の核四極緩和に着目した。温度の変化は適当な冷剤の中にサンプルをつけて行なった。測定した温度は 77°K, 90°K, 195°K および常温である。

測定結果はいずれのサンプルに対しても T_1 の温度依存性は大体において $T_1 \propto T^{-2}$ に近いが、低温測ではこれより実測値のほうが長かった。

しかるに PQR が観測されるような物質は、分子結晶またはそれに類するものが多い。そのうちにおける核四極緩和現象を理論的に取り扱うことは、(1)核四極緩和であるため分子 (またはイオン) の電子状態を

正確に知る必要がある。(2)分子結晶であるため、その内の振動のモードが複雑である等の理由により、非常に複雑であり厳密な理論を立てることは実際上不可能に近い。しかし極端に単純化した model の上に立つ代表的な理論が二つ公表されておる。平井 章は、この理論にしたがって一応の解析を試みている。

理論の一つは Bayer によるものである。この理論は、PQR における共鳴周波数と T_1 との温度依存性に関するものである。共鳴周波数の温度依存性に関しては、いままで多くの人々によって実験的に調べられており、この理論が正しいことが証明されている。しかし T_1 の温度依存性に関してはいままで実験的に調べたものがなかった。平井は彼の実験で得られた $P-Cl_2\phi$ のデータと Bayer の理論とを比較した。Bayer の理論の中に含まれている唯一の adjustable parameter τ_a (torsional vibration の励起状態の平均寿命) を 1.2×10^{-11} 秒とすれば、実験データと理論とを大体において合わせることができる。しかもこの τ_a の値は一応合理的であると考えられる。ただ、 T_1 の温度依存性は Bayer 理論によれば正確に $T_1 \propto T^{-2}$ (上記実験温度範囲において) であり、この理論はすでに実験事実として上にのべた低温測定でのずれを説明することはできない。

他の理論は、Van Kranendonk によるものである。この理論はもともと NaCl 型イオン結晶の核磁気共鳴における核四極緩和に関するものである。これは PQR に全面的には適用できないが、(1)緩和は、いわゆる Raman Process として起こる、(2)格子系の振動のスペクトルは Debye 型であるの二点のみをとめればその導出過程をたどれば明かなように、少なくとも T_1 の温度依存性に関しては適用してもよいと考えられる。

その結果によれば $T_1 = \frac{C}{T^{*2}E(T^*)}$, ただし $T^* = \frac{T}{T_D}$, $E(T^*)$ は Kranendonk 関数である。C, T^* を parameters として $P-Cl_2\phi$ に対して $T_D = 280^\circ K$, $C = 0.024 \text{ sec}$, $NaClO_3$ に対して $T_D = 380^\circ K$, $C = 0.028 \text{ sec}$ とすれば Bayer 理論よりは実験データに近づけ得ることがわかった。 T_D に関してはいろいろな vibration modes のうちで $\nu_D = \frac{kT_D}{h}$ よりも小さい周波数を持つような vibrations だけが緩和に寄与していると解釈される。

結局この二つの理論は、比熱の理論における Einstein model と Debye model に対応すると考えられるが、どちらにしたがっても一応 PQR における T_1 の温度依存性が説明されることがわかった。最後にこの二つの理論のどちらがより真実に近いかを実験的に調べる一方法を示唆している。

参考論文 1～6 は、すべて共著で共同研究の成果である。

参考論文 1 は、パルス法核磁気共鳴装置について解説したものであり、装置はほとんどすべて著者等による自作である。特に高分子内の陽子の T_1 の温度変化を測定しやすいように多数の工夫がこらしてある。主論文の実験に使用した装置はこの装置を改良して作ったものである。

参考論文 2 は、参考論文 1 で述べた装置を用いて実際に高分子内の陽子の T_1 の温度依存性の測定を行なった結果である。この測定を行なうことによって高分子の内部回転に関する重要な知見が得られた。

参考論文 3 は、参考論文 1 の装置を用いてセルローズへの吸着水の吸着状態について調べた結果である。すなわち Monolayer についた水分子 (Localized Water) はそれより上の層についた水分子 (Mobil Water) とでは非常に異なった吸着状態にあり、それぞれに対応して二つの T_1 が観測された。Mobil Water に対し T_1 より BPP 理論を用いて導き出された運動の相関時間は、誘電分散の測定より得られたものと consistent であった。Localized Water の平均寿命は、数十 msec と推定された。

参考論文4は、シュタルク変調方式原子時計の完成の報告である。

参考論文5は、参考論文4の原子時計を用いてアンモニアの反転スペクトルの中心周波数を精密測定し、それがいままで不変であると考えられていたのに、アンモニアガスの圧力とか不純物気体の存在のために偏位することを見出したことの報告である。

参考論文6では、 10^{-8} 以上の確度で東京より発射された標準電波が電離層によるDoppler Shiftのために受信電波は 10^{-7} 程度偏位することのあることを示した。このDoppler Shiftの観測より逆に電離層の研究が可能であることを指摘した。

論文審査の結果の要旨

主論文は、核四極共鳴(Pure Quadrupole Resonance, PQR)におけるスピナー格子緩和時間(T_1)に関するものである。はじめてPQRにおける T_1 の温度依存性を測定し、その結果をBayerおよびVan Kranendonkの理論を適用して解析した。特にBayerの理論に関しては、その理論のうちの共鳴周波数の温度依存性が多くの実験者によって、実験的に研究され、その正しさがみとめられているにもかかわらず、 T_1 の温度依存性がいままで全く調べられていなかった事情にかんがみ、本研究は、非常に興味深く、かつ有意義な研究であると思われる。さらにBayerの T_1 に関する理論が正しいとすれば本実験より導き出されたtorsional vibrationの励起状態の平均寿命(τ_a) (この場合 $\tau_a=1.2 \times 10^{-11}$ sec)のような量は、いままで他の方法では、測定されなかった実情よりみて、価値ある研究であると思われる。さらに極端にその構造が異なっている二つのサンプルに対して、 T_1 の温度依存性を測定し、またそれを極端に異なったモデルを基礎にしている異なった二つの理論によって解析したことは、結果としてはいずれのサンプルに対してもまたいずれの理論にしたがっても、一応その温度依存性は $T_1 \propto T^{-2}$ に近く、その他に明確な結論は得られなかったが、理論的にも、実験的にも示唆に富む論文であると思われる。要するに著者は、パルス法のテクニックをじゅうぶんに駆使して、その実験の困難さから従来ほとんど測定されていなかった T_1 の温度依存性を測定し得たじゅうぶんな実験技術と現象のしっかりした物理学的把握力を持っていることをこの論文から推察できる。

参考論文1は、直接的に T_1 を測定する方法として最も有力なパルス法核磁気共鳴の装置についての非常に有用な論文であり、著者たちの実験技術の水準の高さを示すものである。

参考論文2の結果は、高分子内の陽子の T_1 の温度依存性から、高分子の内部回転に関して、非常に重要な知見が得られることにより、最近その研究がますます重要視されているにもかかわらず、従来ほとんどその実験データがなく、多くの高分子物理学者によって待望されていたもので、非常に貴重なデータであると思われる。

参考論文3は、パルス法核磁気共鳴法が、従来非常にわかりにくいものとされていた表面現象の研究にも非常に有力な手段であることを示している。この研究で得られたような結果は、他の方法ではほとんど得ることができないであろう。

参考論文4～6は、原子時計とその応用に関する研究であるが、著者が共同研究の一員として、協力的によく自己の務めをはたしたこと、またエレクトロニクス全般にわたって、じゅうぶんな知識技術を持っていることを示している。

要するに、平井 章は物性物理学の分野に豊富な知識とすぐれた研究能力とを有し、この分野に新しい興味ある知見を加え、重要な寄与をなしたものである。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主 論 文 公 表 誌〕

その 1, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 15 (1960), No. 1

その 2, Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series A, Vol. 29 (1961), No. 3

〔参 考 論 文〕

1. Nuclear Magnetic Resonance Pules Apparatus

(パルス法核磁気共鳴装置)

(端 恒夫ほか 2 名と共著)

公表誌 Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series A, Vol. 29 (1959),
No. 2

2. Measurement of Temperature Dependence of T_1 of Proton in Some High Polymers by Pulsed NMR Technique

(パルス核磁気共鳴法による数種の高分子内の陽子の T_1 の温度依存性の測定)

(川井孝夫ほか 3 名と共著)

公表誌 Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 15 (1960), No. 9

3. A Study of Sorbed Water on Cellulose by Pulsed NMR Technique

(パルス核磁気共鳴法によるセルローズの吸着水の研究)

(佐々木正史ほか 3 名と共著)

公表誌 Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 15 (1960), No. 9

4. Stark Modulation Atomic Clock

(シュタルク変調方式原子時計)

(高橋 勲ほか 3 名と共著)

公表誌 The Review of Scientific Instruments, Vol. 27 (1956), No. 9

5. Shift of Center Frequency of an Ammonia Inversion Spectrum

(アンモニア反転スペクトルの中心周波数の偏位)

(高橋 勲ほか 2 名と共著)

公表誌 The Physical Review, Vol. 106 (1957), No. 3

6. Doppler Shift of the Received Frequency from the Standard Station Reflected by the Ionosphere

(電離層により反射された標準電波局よりの受信電波のドップラーシフト)

(高橋 勲ほか 3 名と共著)

公表誌 The Proceedings of the IRE, Vol. 45 (1957), No. 10